

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-112335

(43)Date of publication of application : 28.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 08-283140

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 03.10.1996

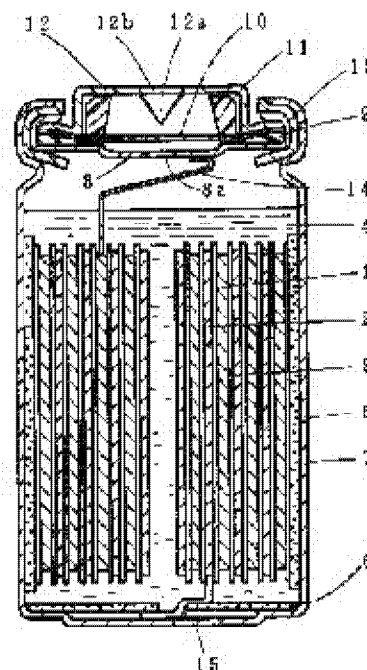
(72)Inventor : KITA FUSAJI  
YUMIBA HIDEAKI  
AZUMAGUCHI MASAHARU  
MATSUMOTO KAZUNOBU

## (54) ORGANIC ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electrolyte secondary battery with low deterioration in load characteristics attendant on increase in charge/discharge cycles.

SOLUTION: In an organic electrolyte secondary battery having a positive electrode 1, a negative electrode 2, and an organic electrolyte 4 as the main constituting element, a fluorine-containing aromatic compound is contained in the electrolyte 4. As the fluorine-containing aromatic compound, for example trifluorobenzene, monofluorobenzene, and difluorobenzene are preferable, and the content of the fluorine-containing aromatic compound is preferable to be 0.1-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. electrolyte solvent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3354057

[Date of registration] 27.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-112335

(43)公開日 平成10年(1998) 4月28日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-283140

(22)出願日 平成8年(1996)10月3日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番8号

(72)発明者 喜多 房次

大阪府茨木市丑寅一丁目1番8号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 弓場 秀章

大阪府茨木市丑寅一丁目1番8号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 東口 雅治

大阪府茨木市丑寅一丁目1番8号 日立マ  
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

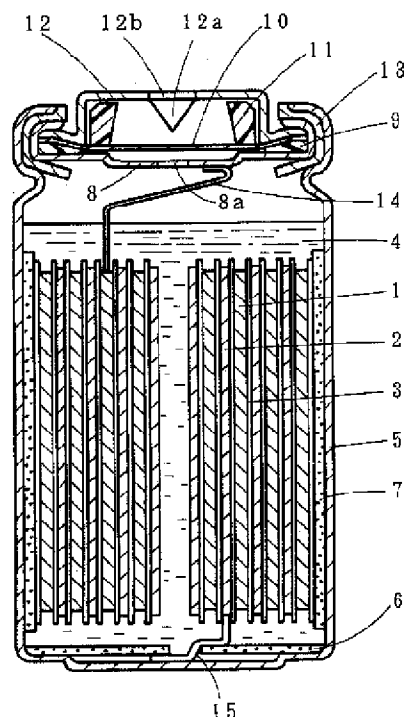
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下が少ない有機電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および有機電解液を主構成要素とする有機電解液二次電池において、上記有機電解液にフッ素含有芳香族化合物を含有させる。上記フッ素含有芳香族化合物としては、たとえば、トリフルオロベンゼン、モノフルオロベンゼン、ジフルオロベンゼンなどが好ましく、このフッ素含有芳香族化合物は電解液溶媒100重量部に対して0.1～10重量部の割合で含有させるのが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極および有機電解液を主構成要素とする有機電解液二次電池において、上記有機電解液にフッ素含有芳香族化合物を含有させたことを特徴とする有機電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液二次電池に関し、さらに詳しくは、充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下が少ない有機電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】有機電解液二次電池は電解液の溶媒として有機溶媒を用いた二次電池であり、この有機電解液二次電池は、容量が大きく、かつ高電圧、高エネルギー密度、高出力であることから、ますます需要が増える傾向にある。

【0003】そして、この電池の有機電解液（以下、電池を表すとき以外は、単に「電解液」という）の溶媒としては、これまで、エチレンカーボネートなどの環状エステルとジエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステルとが混合して用いられてきた。

【0004】しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記のような鎖状エステルを主溶媒として用いた電池は、低温特性を改善できるものの、充放電サイクルの増加に伴って電池の負荷特性が低下しやすいことが判明した。

【0005】そこで、本発明者らは、その原因を究明すべく、さらに検討を重ねた結果、上記負荷特性の低下は、負極表面で負極活物質が電解液の溶媒と反応し、その反応生成物が負極表面に皮膜として付着することによって引き起こされることが判明した。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】負極表面での負極活物質と電解液溶媒との反応については、D. Aurbachらが、負極活物質のカーボン上に有機炭酸塩（ $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ）、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ や、アルコキシド（ $\text{ROLi}$ ）などが生成していることを報告している〔J. Electrochemical Soc., Vol. 142 (No. 9), p2882 (1995)〕。また、同報文には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒において、鎖状エステルのジエチルカーボネートの割合が1:1より多くなると、充放電サイクル特性に悪影響が出ると報告されている。また、本発明者らの検討においても、充放電サイクルの増加に伴って電池の負荷特性が低下することが判明している。

【0007】したがって、本発明は、上記のような従来の有機電解液二次電池における問題点を解決し、充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下が少ない有機電解液二次電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、フッ素含有芳香族化合物を電解液に含有させることによって、充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下を抑制して、上記目的を達成したものである。

## 【0009】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明において用いるフッ素含有芳香族化合物およびそのフッ素含有芳香族化合物の添加によって充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下が抑制される理由を詳細に説明する。

【0010】まず、フッ素含有芳香族化合物について説明すると、本発明において、電解液に含有させるフッ素含有芳香族化合物としては、たとえば、トリフルオロベンゼン、モノフルオロベンゼン、トリフルオロトルエン、ビストリフルオロメチルベンゼン、ジフルオロベンゼン、一フルオロナフタレンなどが挙げられる。

【0011】このフッ素含有芳香族化合物の電解液中における含有量としては、電解液溶媒100重量部に対して10重量部以下、特に5重量部以下、とりわけ1重量部以下で、0.1重量部以上、特に0.2重量部以上、とりわけ0.5重量部以上であることが好ましい。フッ素含有芳香族化合物の含有量が上記より少ない場合は、充放電サイクルの増加に伴う負荷特性の低下を抑制する効果が充分に発現しなくなるおそれがあり、また、フッ素含有芳香族化合物の含有量が上記より多い場合は、電池特性が低下するおそれがある。

【0012】そして、このフッ素含有芳香族化合物は、既に調製済みの電解液に添加してもよいし、また、電解液の調製時に電解質と共に添加してもよいし、さらには、電解質の添加に先立って有機溶媒に添加してもよく、含有させる方法は特に限定されない。

【0013】本発明において、電解液にフッ素含有芳香族化合物を含有させることによって、充放電サイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できる理由は、現在のところ必ずしも明確でないが、次のように考えられる。

【0014】本発明における負極活物質として最も好ましい具体例である炭素材料を例に挙げて説明すると、負極活物質として優れた炭素材料は、電解液中の溶媒と一部反応し、負極の表面に薄い良質の皮膜を形成し、ある程度反応が進行すると、上記皮膜は逆に電解液溶媒との反応を防止する保護層（プロテクト層）として機能するようになる。しかも、上記皮膜はリチウムイオンが通過できる薄い皮膜であるため、電極反応に対して影響を及ぼさない。しかし、電解液溶媒中の鎖状エステルの比率が高くなると、負極表面での炭素材料と溶媒との反応性が高くなり、皮膜の厚みを適切な厚みに押さえることができなくなって、充放電サイクルの増加に伴って皮膜が厚くなっていくものと考えられる。

【0015】しかし、上記電解液系にフッ素含有芳香族化合物を含有させると、そのフッ素含有芳香族化合物が

炭素材料の表面に吸着または反応し、薄い皮膜の状態、電解液の溶媒との反応を抑制するものと考えられる。

【0016】本発明において、電解液の溶媒は特に限定されるものではないが、鎖状エステルを主溶媒として用いた場合にその効果が特に顕著に発揮される。そのような鎖状エステルとしては、たとえばジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、エチルアセテート(EA)、プロピオン酸メチル(PM)などの鎖状のC=O結合を有する有機溶媒が挙げられる。この鎖状エステルが電解液の主溶媒であるということは、これらの鎖状エステルが全電解液溶媒中の50体積%より多い体積を占めるということを意味しており、特に鎖状エステルが全電解液溶媒中の65体積%以上、とりわけ鎖状エステルが全電解液溶媒中の70体積%以上を占めることが好ましく、なかでも鎖状エステルが全電解液溶媒中の75体積%以上を占めることが好ましい。

【0017】本発明において、電解液の溶媒として、この鎖状エステルを主溶媒にすることを好ましいとしているのは、鎖状エステルが全電解液溶媒中の50体積%を超えることによって、電池特性、特に低温特性が改善されるからである。

【0018】ただし、電解液溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、電池容量の向上をはかるために、上記鎖状エステルに誘電率の高いエステル(誘電率30以上のエステル)を混合して用いることが好ましい。そのような誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める量としては、10体積%以上、特に20体積%以上が好ましい。すなわち、誘電率の高いエステルが全電解液溶媒中で10体積%以上になると容量の向上が明確に発現するようになり、誘電率の高いエステルが全電解液溶媒中で20体積%以上になると容量の向上がより一層明確に発現するようになる。ただし、誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める体積が多くなりすぎると電池の放電特性が低下する傾向があるので、誘電率の高いエステルの全電解液溶媒中で占める量としては、上記のように10体積%以上、好ましくは20体積%以上の範囲内で、40体積%以下が好ましく、より好ましくは30体積%以下、さらに好ましくは25体積%以下である。

【0019】上記誘電率の高いエステルとしては、たとえばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ガンマブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、エチレングリコールサルファイト(EGS)などが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、具体的にはエチレンカーボネート(EC)が最も好ましい。

【0020】また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、たとえば1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,3-ジオキソラン(DO)、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-Me-THF)、ジエチルエーテル(DEE)などが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【0021】電解液の電解質としては、たとえば $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiCnF}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ )などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。特に $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが充放電特性が良好なことから好ましい。電解液中における電解質の濃度は、特に限定されるものではないが、通常0.3~1.7mol/l、特に0.4~1.5mol/l程度が好ましい。

【0022】正極は、たとえば、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、クロム酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などのリチウムニッケル酸化物、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウムコバルト酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウムマンガン酸化物などの金属酸化物または二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物、またはそれらの正極活物質に導電助剤やポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤などを適宜添加した合剤を、ステンレス鋼製網などの集電材料を芯材として成形体に仕上げることによって作製される。ただし、正極の作製方法は上記例示のものに限られることはない。

【0023】特に正極活物質として $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物を用いる場合は、高エネルギー密度が得られるので好ましい。

【0024】負極活物質としては、リチウムイオンを電気化学的に出し入れ可能で、電解液の溶媒と一部反応して負極の表面に皮膜を形成する化合物であればよく、たとえば、炭素材料、リチウム合金、酸化物などが挙げられ、特に炭素材料が好ましい。そして、その炭素材料としては、たとえば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などを用いることができる。

【0025】そして、負極活物質として用いる炭素材料は、特に下記の特性を持つものが好ましい。すなわち、その(002)面の層間距離 $d_{002}$ に関しては、3.5Å以下が好ましく、より好ましくは3.45Å以下、さらに好ましくは3.4Å以下である。また、c軸方向の結晶子サイズ $L_c$ に関しては、30Å以上が好ましく、より好ましくは80Å以上、さらに好ましくは250Å

以上である。そして、平均粒径は $8\sim 15\mu\text{m}$ 、特に $10\sim 13\mu\text{m}$ が好ましく、純度は99.9%以上が好ましい。

【0026】負極は、たとえば、上記負極活物質またはその負極活物質に必要なに応じて導電助剤や結着剤などを適宜加えた合剤を、銅箔などの集電材料を芯材として成形体に仕上げることによって作製される。ただし、負極の作製方法は上記例示のものに限られることはない。

【0027】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0028】実施例1

メチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比76:24で混合し、この混合溶媒に1, 3, 5-トリフルオロベンゼンを上記混合溶媒100重量部に対して1重量部の割合で添加し、溶解させた後、 $\text{LiPF}_6$ を $1.4\text{mol/l}$ 溶解させて、組成が $1.4\text{mol/l LiPF}_6/\text{EC:MEC}(24:76\text{体積比})+1\%\text{TFB}$ で示される電解液を調製した。

【0029】上記電解液における、ECはエチレンカーボネートの略称で、MECはメチルエチルカーボネートの略称であり、TFBは1, 3, 5-トリフルオロベンゼンの略称である。したがって、上記電解液を示す $1.4\text{mol/l LiPF}_6/\text{EC:MEC}(24:76\text{体積比})+1\%\text{TFB}$ は、エチレンカーボネート24体積%とメチルエチルカーボネート76体積%との混合溶媒に $\text{LiPF}_6$ を $1.4\text{mol/l}$ 溶解させ、かつ1, 3, 5-トリフルオロベンゼンを全電解液溶媒100重量部に対して1重量部含有させたものであることを示している。

【0030】これとは別に、 $\text{LiCoO}_2$  90重量部に導電助剤としてりん状黒鉛を6重量部加えて混合し、この混合物にポリフッ化ビニリデン4重量部をN-メチルピロリドンに溶解させた溶液を加えて混合してスラリーにした。この正極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗付して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形して総厚を $165\mu\text{m}$ にした後、切断し、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

【0031】つぎに、黒鉛系炭素材料（ただし、層間距離 $d_{002}=3.37\text{\AA}$ 、c軸方向の結晶子サイズ $L_c=950\text{\AA}$ 、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 、純度99.9%以上という特性を持つ黒鉛系炭素材料）90重量部を、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチルピロリドンに溶解させた溶液と混合してスラリーにした。この負極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ $18\mu\text{m}$ の帯状の銅箔からなる負極集

電体の両面に均一に塗付して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形して総厚を $165\mu\text{m}$ にした後、切断し、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

【0032】前記帯状正極を厚さ $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを介して上記帯状負極に重ね、渦巻状に巻回して渦巻状電極体とした後、外径 $14\text{mm}$ の有底円筒状の電池ケース内に挿入し、正極および負極のリード体の溶接を行った。

【0033】つぎに電解液を電池ケース内に注入し、電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、封口し、予備充電、エイジングを行い、図1に示す構造の筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0034】図1に示す電池について説明すると、1は前記の正極で、2は前記の負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用した集電体などは図示していない。そして、3はセパレータで、4は電解液であり、この電解液4には前記のように1, 3, 5-トリフルオロベンゼンを含有させている。

【0035】5はステンレス鋼製の電池ケースであり、この電池ケース5は負極端子を兼ねている。電池ケース5の底部にはポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体6が配置され、電池ケース5の内周部にもポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体7が配置されていて、前記正極1、負極2およびセパレータ3からなる渦巻状電極体や、電解液4などは、この電池ケース5内に収容されている。

【0036】8はステンレス鋼製の封口板であり、この封口板8の中央部にはガス通気孔8aが設けられている。9はポリプロピレン製の環状パッキング、10はチタン製の可撓性薄板で、11は環状でポリプロピレン製の熱変形部材である。

【0037】上記熱変形部材11は温度によって変形することにより、可撓性薄板10の破壊圧力を変える作用をする。

【0038】12はニッケルメッキを施した圧延鋼製の端子板であり、この端子板12には切刃12aとガス排出孔12bとが設けられていて、電池内部にガスが発生して電池の内部圧力が上昇し、その内圧上昇によって可撓性薄板10が変形したときに、上記切刃12aによって可撓性薄板10を破壊し、電池内部のガスを上記ガス排出孔12bから電池外部に排出して、電池の高圧下での破壊が防止できるように設計されている。

【0039】13は絶縁パッキングで、14はリード体であり、このリード体14は正極1と封口板8とを電気的に接続しており、端子板12は封口板8との接触により正極端子として作用する。また、15は負極2と電池ケース5とを電気的に接続するリード体である。

【0040】実施例2

1, 3, 5-トリフルオロベンゼンに代えて、ジフルオ

ロベンゼンを電解液溶媒100重量部に対して1重量部含有させた以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0041】実施例3

1, 3, 5-トリフルオロベンゼンに代えて、モノフルオロベンゼンを電解液溶媒100重量部に対して1重量部含有させた以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0042】比較例1

電解液に1, 3, 5-トリフルオロベンゼンを添加しなかった以外は、実施例1と同様にして筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0043】上記実施例1～3および比較例1の電池について、700mAの定電流で4.1Vまで充電し、4.1Vに達した後は4.1Vの定電圧充電を行った。充電時間は上記700mAでの定電流充電と4.1Vでの定電圧充電との両者を併せて2時間30分であった。つぎに、140mAで2.75Vまで放電し、再び上記条件での定電流充電および定電圧充電をした後、電流値のみを700mAに変えて放電し、さらに上記条件での定電流充電および定電圧充電をした後、電流を140mAに変えて放電し、その後、さらに上記条件での定電流充電および定電圧充電をした後、700mAで放電することを97回繰り返した。

【0044】つぎに、最初の電流140mAに戻して同じ充放電サイクルを繰り返した。つまり、1サイクル、2サイクル、3サイクル、101サイクル、102サイ

クル、103サイクル……と電流値を変えて負荷特性の測定を100サイクルおきに行いつつ、充放電サイクルを繰り返した。そして、各サイクルの放電容量を $Q(n)$ （ここで、 $n$ はサイクル数）で表すと、 $Q(3)/Q(1)$ を計算することにより、電流が10倍になった場合の負荷特性（容量保持率）がわかり、 $Q(1) \times Q(103)/Q(3) \times Q(101)$ を計算すると、負荷特性が100サイクルでどの程度悪くなったかがわかる。実施例1では、この値が0.99で、実施例2では、この値が0.98であり、実施例3では、この値が0.97であって、負荷特性の低下が少なかったのに対し、比較例1では、この値が0.93となり、負荷特性が低下していた。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、電解液に1, 3, 5-トリフルオロベンゼンなどのフッ素含有芳香族化合物を含有させることによって、充放電サイクルに伴う負荷特性の低下が少ない有機電解液二次電池を提供することができた。

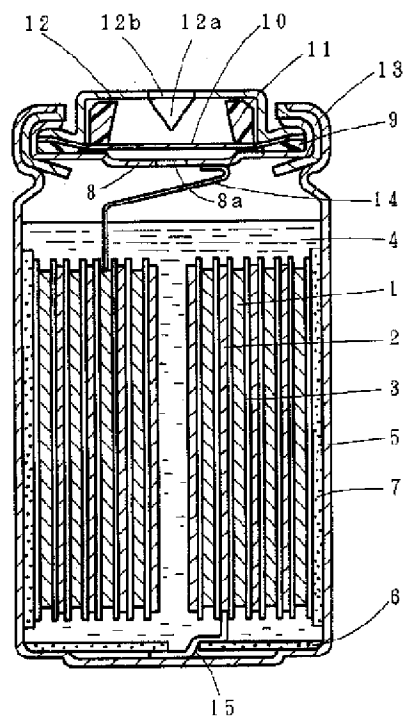
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機電解液二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電解液

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 和伸  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内